(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平4－231347

(43)公開日　平成４年(1992)８月20日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０３Ｃ	4/08		6971－4G		
	3/078		6971－4G		
	3/087		6971－4G		
	4/02		6971－4G		

審査請求　有　　請求項の数５(全　４　頁)

(21)出願番号　特願平3－188843

(22)出願日　平成３年(1991)７月29日

(31)優先権主張番号　５５９９１５

(32)優先日　1990年７月30日

(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　590002954
ピーピージー　インダストリーズ，　インコーポレーテツド
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピツツバーグ，ワン　ピーピージー　プレース（番地なし）

(72)発明者　ジヨセフ　アンソニー　グロツタ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ニューケンシントン，フエーンレツジ　ドライブ　224

(74)代理人　弁理士　浅村　皓　（外３名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　紫外線吸収性緑色ガラス

(57)【要約】

【目的】　セリウム含有量を少なくした低紫外線透過率、高光透過率ガラス及びその製法。

【構成】　標準的ソーダ・石灰・シリカ　ガラス組成物に、0.5 重量％未満のCeO_2 及び0.85重量％より多い全鉄（Fe_2O_3 として）で、ＦｅＯ／全鉄比が0.275 より小さい全鉄から本質的になる着色剤部分を添加したすることによって得られた、3.9 ㎜の基準厚さで31％以下の紫外線透過率（300 ～390 ㎚）を示す緑色紫外線吸収性ガラス。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　次の基礎ガラス組成：

【表１】

SiO_2	68－75重量％
Na_2O	10－20
CaO	5－15
MgO	0－5
Al_2O_3	0－5
K2 O	0－5

と、0.5 重量％未満のCeO_2 及び0.85重量％より多い全鉄（Fe_2O_3 として）で、FeO／全鉄が0.275 重量％より小さい全鉄から本質的になる着色剤部分を有し、3.9 mmの基準厚さで31％以下の紫外線透過率（300 ～390 nm）を示す緑色紫外線吸収性ガラス。

【請求項２】　ガラスが0.4 重量％未満のCeO_2 を含む請求項１に記載のガラス。

【請求項３】　ガラスが3.9 mmの厚さで少なくとも90％の光透過率（照明Ａ）を示す請求項１に記載のガラス。

【請求項４】　ガラスが495 ～535 nmの主たる波長を示す請求項１に記載のガラス。

【請求項５】　ガラスが3.9 mmの基準厚さで45％より小さな全太陽エネルギー透過率を示す請求項１に記載のガラス。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、嵌め込み窓ガラス用の太陽輻射線の透過率を制御するのに特に適したソーダ・石灰・シリカ　ガラスに関する。

【０００２】

【従来の技術】ガラスは一般に緑に着色したものとして記述することができ、低い熱透過率、特に紫外線波長範囲の吸収率を大きくするように設計されている。これは、太陽光線が自動車の如き用途でプラスチック及び繊物を太陽光線が劣化する速度を減少させるために望ましい。本発明の特別な目的は、この種のガラスを、高価な＊

2

＊成分の必要量を低下することにより一層低いコストで製造できるようにすることである。

【０００３】ソーダ・石灰・シリカ平板ガラスは、本質的に全ガラスの重量％に基づいて次の組成を特徴とする：

【表２】

SiO_2	68－75％
Na_2O	10－20
CaO	5－15
MgO	0－5
Al_2O_3	0－5
K_2O	0－5

【０００４】そのガラス組成物中には、SO_3 の如き溶融及び清澄化助剤を含めた他の少量の成分が見られることもある。少量のK_2O、BaO又はB_2O_3 及び他の少量の成分も時々平板ガラスに含まれており、任意的なものと考えることができる。１の基礎ガラスに、ガラスの透過率特性を与える着色成分を添加する。本発明に関するガラスの範囲に入る主たる着色剤は鉄であり、それは通常Fe_2O_3 及びFeOの形の両方で存在する。慣習的に、ガラス中に存在する鉄の全量は実際に存在する形とは無関係にここではFe_2O_3 として表す。典型的な緑色自動車ガラスは約0.5 重量％の全鉄を有し、FeO対全鉄の比は約0.25である。

【０００５】全太陽エネルギー透過率を低下させることを目的とした或る特別なガラスでは、一層多くの量の鉄が用いられている。しかし、全鉄の量を単に増大しても希望する程紫外線透過率を低下しない。存在する鉄の量が、慣用的商業的溶融条件で自動車用に許容出来る最低限まで光（可視光）透過率を低下させるのに充分な場合でさえもそうである。この鉄高含有暗緑色型の二つの商業的製品の例、及び上述の慣用的明緑色ガラスの例についての着色剤組成及び透過率特性を次に記載する：

【表３】

	明緑色 例Ａ	暗緑色 例Ｂ	暗緑色 例Ｃ
全鉄（重量％）	0.550	0.805	0.720
FeO／全鉄	0.251	0.293	0.270
ＬＴＡ（％）	79.5	70.9	71.6
ＴＳＵＶ（％）	48.1	36.9	36.5
ＴＳＩＲ（％）	36.7	22.9	29.2
ＴＳＥＴ（％）	56.8	44.6	48.8

【０００６】上の表及び全ての透過率データーは、3.9 mm（0.154in）のガラス厚さに基づいている。光透過率（ＬＴＡ）はC.I.E.標準照明「Ａ」を用いて380 ～770 nmの波長範囲について測定されている。全太陽紫外線透過率（ＴＳＵＶ）は300 ～390nmの波長範囲について測定されている。全太陽赤外線透過率（ＴＳＩＲ）は800 ～2100nmの波長範囲について測定されている。全太陽エネルギー透過率（ＴＳＥＴ）は、50nmの間隔で300 ～2100nmの範囲で測定された透過率に基づく計算値を表している。

【０００７】最近、或る自動車ガラスで31％以下へ紫外線透過率を限定する目的が確立された。同時に自動車の視界に入るガラスが少なくとも70％のＬＴＡを持つことが要求されている。単に鉄の量を増加して紫外線透過率

3

を低下することは、同時に光透過率を許容出来ないくらい低下することになり、従って、別の方法が必要になる。紫外線透過率を低下させるためガラスに酸化セリウムを用いることは、米国特許第2,860,059 号明細書に記載されており、この方法を採用した商業的製品の次の二つの例がある：

【表４】

	例D	例E
CeO_2 （重量%）	1.06	0.70
全鉄（重量%）	0.780	0.858
FeO／全鉄	0.290	0.282
LTA（%）	71.4	70.4
TSUV（%）	27.8	28.3
TSIR（%）	22.8	20.6
TSET（%）	44.6	42.9

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】これらのガラスは、低い紫外線透過率と大きな光透過率の望ましい組合せを示しているが、セリウム源の高いコストがこれらのガラスの製造コストを実質的に増大している。これらの目的がそのような高い原料コストを招くことなく達成できる方が望ましいであろう。セリウム含有量が大きいと望ましくない太陽光への露出効果も生ずる。即ち、ガラスは紫外線に当たると暗くなる傾向がある。このため、この種のガラスで必要なセリウムの量を低下することが望ましいであろう。

【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、この種の従来の組成物のように非常に高価な酸化セリウムを用いる必要なく、少なくとも70％の光透過率及び31％以下の紫外線透過率（それら透過率は両方共3.9 mmの基準厚さによる）を有する緑色に着色したガラスを与えることである。これらの性質は、本発明により、ガラス中に0.5 重量％より少ないCeO_2 、好ましくは0.4 重量％より少ないCeO_2 を用いて達成することができる。本発明の最適の態様では、0.35重量％未満のCeO_2 を含む。競合するガラスと比較して、本発明のガラスは全鉄の量が多く、第一鉄状態の鉄の割合が小さいことを特徴する。全鉄（Fe_2O_3 として表して）は全ガラス組成物の0.85重量％より多く、FeO／全鉄の比率（FeOとして表した第一鉄をFe_2O_3 として表した全鉄で割ったもの）が0.275 より小さい。

【００１０】

【実施例】基礎ガラス組成は本発明にとって特に限定すべきものではなく、どのような慣用的ソーダ・石灰・シリカ平板ガラス組成からなっていてもよく、それは上に記載した範囲を特徴とするものであろう。好ましくは、基礎ガラスは、当業者に知られたものであり、連続的溶融炉で製造することができ、フロート法で平板シートへ成形することができるものである。本発明のガラスの特

4

別な例を実施例１に示す。

【表５】

	実施例１
SiO_2	71.88重量%
Na_2O	13.47
CaO	8.91
MgO	3.66
Al_2O_3	0.27
K_2O	0.08
SO_3	0.15
Fe_2O_3 （全）	0.898
CeO_2	0.28

【００１１】更に、微量の不純物が、ガラスに重大な影響を与えることなく存在することができる。SO_3 の如き溶融及び清澄化助剤はガラスの製造中有用であるが、それらのガラス中の残留量は変化し、ガラス生成物の性質に大きな影響は与えない。K_2O はこの例では不純物として存在し、その存在は不必要であるが、それはNa_2O と本質的に同じ働きをガラス中で果たす。実施例１の第一鉄（FeOとして表して）対全鉄（Fe_2O_3 として表して）の比は0.245 であった。実施例１のガラスが溶融された原料のバッチ混合物は次の通りであった：

【表６】

砂	1000重量部
ソーダー灰	324
石灰石	84
ドロマイト	242
芒硝	5
べんがら	12.32
炭酸セリウム（水和物）	5.75
石炭	1.55

【００１２】実施例１のガラスは、3.9 mmの厚さで次の透過率特性を示した：

【表７】

LTA	70.8%
TSUV	29.6%
TSIR	22.1%
TSET	43.7%

【００１３】第一鉄対全鉄の比を制御する方法の一つは、バッチ混合物中に含有させた石炭の量又は他の還元剤の量を選択することである。石炭の代わりに、ガラス溶融中還元剤として働くことが知られている種々の他の炭素源がある。別の制御方法は、溶融炉中の空気対燃料の比によるものである。空気対燃料比が大きくなると、一層酸化性の状態が溶融炉中に生じ、それが今度は一層低い第一鉄対全鉄比を与える。酸化性制御手段は、特定の溶融炉の特別な作動特性により特定化される。実施例１では、溶融中の酸化性条件は異常に高く、従って、バッチ中に含まれる石炭の量は他の条件で望まれるものよりも多くなっている。ある場合には、本発明に必要な酸

5

化性条件を得るために石炭或は他の還元剤を含有させない方が望ましいかもしれない。

【００１４】高い溶融温度はガラスに対し還元効果を持つ傾向もあり、従来法の例Ｄ及びＥの比較的高い第一鉄対全鉄比から分かるように、そのことはこれらのガラスが恐らく異常に高い温度の溶融条件を必要としたであろうことを示している。本発明が関与する暗緑色の鉄高含有ガラスの部類のものは赤外線透過率が低い為に、比較的高い溶融温度が使われると予想されなければならない。その結果、本発明に従って条件を一層酸化性のもの＊にすることは、暗緑色ガラスにとっては比較的低いが、僅かに着色した又は無色のガラスのためのものと実質的に異ならない第一鉄対全鉄比を生ずることになるであろう。従って、本発明で第一鉄対全鉄比が0.26未満であるという条件は、この種のガラスにとっては比較的低いものである。

6

【００１５】実施例２及び７は、本発明の更に別の態様を示す。基礎ガラス部分はほんの僅かしか変わっていないので、組成の着色剤部分だけを記載する。

【表８】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ＬＴＡ	70.5	70.3	70.4	70.9	70.2	71.0
ＴＳＵＶ	28.4	26.6	26.4	31.0	29.9	30.2
ＴＳＩＲ	23.9	23.3	25.1	20.9	20.1	21.5
ＴＳＥＴ	44.3	43.9	44.9	43.4	42.6	43.7
Fe_2O_3 (全)	0.957	0.973	1.132	0.882	0.907	0.896
ＦｅＯ／Fe_2O_3	0.222	0.222	0.161	0.261	0.254	0.243
CeO_2	0.27	0.28	＜0.01	0.29	0.31	0.31

【００１６】酸化セリウムの使用量を最小にすることは、ガラスのコストを低下し、露光による暗化を起こさないようにする目的に合った非常によいことであり、実施例４は、セリウムが用いられていない本発明の範囲に入る一態様である。しかし、セリウムを用いない場合に必要になる非常に低い第一鉄対全鉄比は、或る溶融炉では得ることが難しいであろう。従って、少量のセリウムを用いて、不適切な低い第一鉄対全鉄比を必要とすることなく、希望の紫外線透過率の低下を生じさせることが好ましい。更に、酸化セリウム自体酸化剤であり、その存在は必要な第一鉄対全鉄比を得るのに役立つ。従って、上に記載した好ましい態様は0.20～0.35重量％のCeO_2を含んでいるが、或る商業的に操作される炉では0.4％以上まで必要とするかも知れない。

【００１７】ここでの紫外線透過率は、300～390 nmの波長範囲に関して報告されている。他の人達は紫外線を測定するのに300～400 nmの範囲を用いることもある。本発明の31％の最大紫外線透過率の目的は、もし300～400 nmの範囲を用いた場合には、38％にほぼ等しくなるであろう。

【００１８】セリウムは時々ガラス中に、そのガラスを「脱色」するために含まれている。しかし、本発明のガラスは明確に緑色の範囲の色をもっている。色は趣味の問題であり、特定の色の特性は本発明にとって限定的なものと考える必要はないが、本発明に従って製造されたガラスは、１％より大きく、通常２～４％の励起純度(excitation purity)、及び495～535 nmの主たる波長を特徴としている。

【００１９】本発明のガラスの全太陽エネルギー透過率（ＴＳＥＴ）は比較的低く、それによってそのガラスを用いた嵌め込み窓ガラスを通過する熱エネルギー量は著しく減少する。本発明にとって限定的なことではないが、本発明のガラスのＴＳＥＴは一般に45％より低い。

【００２０】本発明を特定の態様に関して記述してきたが、特許請求の範囲に規定した本発明の範囲内で、当業者に知られた変更及び修正が行なえることは理解されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者　ラリー　ジヨン　シエレスタツク
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ベイアードフオード，ピー．オー．ボツクス　233，フオード　ストリート